

DE3911725A1 19901018 Non-sticky, elastic multifilament polyurethane thread
mfr. - by melt-spinning mixt. of thermoplastic polyurethane of specified compsn.
and tri:cresyl phosphate or other specified plasticiser Assignee/Applicant: BASF AG
Inventor(s) : ZEITLER GERHARD DR ; MATTHIES HANS GEORG DR Priority
(No,Kind,Date) : DE3911725 A 19890411 I Application(No,Kind,Date): DE3911725 A
19890411 IPC: 5D 01F 6/70 A Language of Document: NotAvailable Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
19960515	(+)	8110	REQUEST FOR EXAMINATION PARAGRAPH 44
19970925	(+)	D2	GRANT AFTER EXAMINATION
19980319	(+)	8364	NO OPPOSITION DURING TERM OF OPPOSITION
20000803	(-)	8330	COMPLETE DISCLAIMER

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3911725 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 11 725.1
㉑ Anmeldetag: 11. 4. 89
㉒ Offenlegungstag: 18. 10. 90

㉓ Int. Cl. 5:
D01F 6/70

C 08 G 18/40
C 08 G 18/65
D 01 D 5/08
// (C08J 3/18,
C08L 75:04,
C08K 5:12,
5:526)C08G 18/42,
18/48,18/32,18/76

DE 3911725 A1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Zeitler, Gerhard, Dr., 6717 Hessheim, DE; Matthies,
Hans Georg, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von klebfreien, hochelastischen, multifilen Polyurethan-Elastomerväden, Elastomerväden, hergestellt nach diesem Verfahren und ihre Verwendung

Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von klebfreien, hochelastischen, multifilen Polyurethan-Elastomerväden nach dem Schmelzspinnverfahren, wobei man eine Weichmacher enthaltende thermoplastische Polyurethanmasse mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 80 verspinnt, die, bezogen auf 100 Gew.-Teile, besteht aus
A) 99 bis 50 Gew.-Teilen eines thermoplastischen Polyurethans mit einer Shore-A-Härte von 95 bis 80, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente von 210 bis 220°C, gemessen nach der Differentialkalorimetrie und einer Schmelzviskosität, entsprechend einem MFI bei 190°C und einem Auf-
lagegewicht von 212 N von 0,1 bis 200, hergestellt aus an sich bekannten Ausgangsstoffen, und
B) 1 bis 50 Gew.-Teilen eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäuredi(methoxyethyl)ester, Trikresylphosphat und/oder Diphenylkresylphosphat
sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Polyurethan-Elastomerväden und deren Verwendung zur Herstellung von Textilfasern oder textilen Flächengebilden daraus.

DE 3911725 A1

Beschreibung

Die Herstellung von schmelzgesponnenen Polyurethan-Elastomern, im folgenden auch abgekürzt PU-Fäden genannt, welche aus mindestens 85 Gew.% segmentierten Polyurethanen bestehen, ist bekannt. Eine zusammenfassende Übersicht über die Synthese segmentierter Polyurethane und geeignete Spinnverfahren wurde publiziert im Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band 7, 2. Auflage, 1983, herausgegeben von Dr. G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien, Seite 611 ff.

Beim Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von PU-Fäden können gewisse Schwierigkeiten auftreten. Nachteilig ist insbesondere, daß die frisch versponnenen Fasern aufgrund ihrer niedrigen Kristallinität aneinander kleben können und, sofern sie auf Spulen gewickelt sind, nachher nur schwer wieder abgewickelt werden können. Selbst wenn die frisch versponnenen Fasern klebfrei aufgespult wurden, können sie nach einer längeren Lagerzeit im gespannten Zustand wieder klebrig werden.

Zur Vermeidung dieser Klebrigkeit wurde ein spezielles Abschreckungsverfahren für die versponnenen Fäden, die Anwendung von Antiklebmitteln und die Anwendung von Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurat beim Spinnverfahren vorgeschlagen. Aber auch durch diese Maßnahmen konnte das Problem nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Nach Angaben der DE-A-22 04 470 wurden daher zur Reduzierung der Verklebung von extrudierten PU-Endlosfäden Polyimidgruppen in die Polyurethankette eingebaut oder nachträglich Polyimide der Polyurethan-schmelze einverleibt. Die mit den erhaltenen Polyurethanmassen hergestellten PU-Fäden müssen jedoch mit sehr niedrigen Geschwindigkeiten aufgewickelt und in einem zweiten Arbeitsgang verstreckt werden, so daß die Produktivität unzureichend und das Verfahren unwirtschaftlich ist. Nachteilig ist ferner, daß durch den Zusatz von Additiven eine Erniedrigung des Molekulargewichts des Polymeren bewirkt wird, womit ein Absinken der Schmelzviskosität einhergeht, die wiederum die elastischen Eigenschaften, die Reißdehnung und die Festigkeit des resultierenden Garns negativ beeinflußt.

Aus der DE-A-19 44 507 ist ein mehrstufiges Verfahren bekannt, das die Klebrigkeit von PU-Fäden beim Schmelzspinnen vermindert. Nach diesem Verfahren wird in der ersten Stufe schmelzextrudiert, der erhaltene Faden durch Abschrecken verfestigt und in der zweiten Stufe um mindestens 30% verstreckt und in einer weiteren Stufe um mindestens 50% vor dem Aufwickeln relaxiert. Der Verfahrensablauf deutet darauf hin, daß auf der Abzugsgalette bereits der fertiggestellte, völlig erkaltete PU-Faden vorliegt. Dieser zeigt die typischen Eigenschaften eines PU-Elastomeren, d.h. er läßt sich nicht mehr im eigentlichen Sinne verstrecken, aufgrund seiner hohen Elastizität wohl aber stark dehnen, wobei diese Dehnung reversibel ist.

Nach Angaben der WO 88/04 703 kann die Klebrigkeit der PU-Fäden aufeinander und der Fibrillen untereinander vermieden werden und ein hochmoduliger und besser verarbeitbarer Faden hergestellt werden, wenn man das Polyurethan und die Streckbedingungen so auswählt, daß eine irreversible Verstreckung einsetzt, man auf die Entspannung/Relaxation verzichtet und die Abzugsgeschwindigkeit zusätzlich erhöht. Nach diesem Verfahren können thermoplastische Polyurethane, abgekürzt auch TPU genannt, mit einem Erweichungspunkt zwischen 180 und 230°C, einer Härte von 80 bis 95 Shore A und einer Dichte von 1,1 bis 1,25 g/cm³ verarbeitet werden, wobei insbesondere die Härte des TPU für die Klebrigkeit des PU-Fadens eine wichtige Rolle spielt. Nachteilig an dieser Methode ist die niedrige Bruchdehnung und damit verbunden die niedrige Elastizität des erhaltenen PU-Fadens und das komplizierte Spinnverfahren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die obengenannten Nachteile ganz oder zumindest teilweise zu beseitigen und ein vereinfachtes, verbessertes Verfahren zur Herstellung von klebfreien, hochelastischen, multifilen PU-Fäden durch Schmelzspinnen von TPU zu entwickeln.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch die Verwendung ausgewählter, spezielle Weichmacher enthaltender TPU.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von klebfreien, hochelastischen, multifilen Polyurethan-Elastomern nach dem Schmelzspinnverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Weichmacher enthaltende thermoplastische Polyurethanmasse aus der Schmelze verspinnt, die, bezogen auf 100 Gew.-Teile, besteht aus

A) 99 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 97 bis 60 Gew.-Teilen, eines thermoplastischen Polyurethans mit einer Shore-A-Härte von 95 bis 80, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente von 210 bis 220°C, gemessen nach der Differentialkalorimetrie und einer Schmelzviskosität, entsprechend einem MFI bei 190°C und einem Auflagegewicht von 212 N von 0,1 bis 200, hergestellt durch Umsetzung von

- a) organischen Diisocyanaten mit
- b) im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und
- c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von
- d) Katalysatoren und
- e) gegebenenfalls Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen und

B) 1 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-Teilen, eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäuredi(methoxyethylester), Trikresylphosphat und/oder Diphenylkresylphosphat.

Gegenstände der Erfindung sind ferner klebfreie, hochelastische, multifile PU-Elastomern, die hergestellt werden nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und die eine Bruchdehnung, gemessen nach DIN 53815 von größer als 300% und ein Dehnungsverhältnis von größer als 0,85 besitzen sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Elastomern zur Herstellung von Textilfasern, Zwirn, Garn oder textilen Flächengebilden.

Durch den Zusatz der ausgewählten Weichmacher kann die Härte der TPU mit Shore-A-Werten von beispielsweise 80 bis 95 und größer auf 60 bis 80 gesenkt werden, wobei gleichzeitig die gummielastischen Eigenschaften, der Druckverformungsrest, die bleibenden Dehnungswerte und die Rückstellgeschwindigkeit des modifizierten TPU verbessert wird.

Die erfindungsgemäß verwendbaren gummielastischen TPU mit einer Shore-A-Härte von 80 und weniger, vorzugsweise von 80 bis 60 besitzen als Basiskunststoff thermoplastische Polyurethane mit einer Shore-A-Härte von 95 bis 80, vorzugsweise von 85 bis 80, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente, gemessen nach der Differentialkalorimetrie (DSC) von 210 bis 220°C, vorzugsweise 212 bis 218°C und eine Schmelzviskosität, einem MFI (melt flow index) bei 190°C und einem Auflagengewicht von 212 N (21,6 kp) entsprechend von 0,1 bis 200, vorzugsweise von 0,5 bis 50, die insbesondere nach dem Bandverfahren hergestellt werden. Diese werden aus den Aufbaukomponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls (e) erhalten, zu denen wir folgendes ausführen möchten:

a) Als organische Diisocyanate (a) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und insbesondere Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z.B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung, mit den obengenannten Molekulargewichten. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d.h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyldiethanolamin und Dirole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans.

Vorzugsweise verwendet werden Polytetramethylenether-glykole und Polyetherole aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid, in denen mehr als 50%, vorzugsweise 60 bis 80% der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist.

Solche Polyetherole können erhalten werden, indem man z.B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid-1,2 und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid-1,2 im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte Propylenoxid-1,2 und dann den Rest des Ethylenoxids an das Startermolekül anpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 4000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen, gegebenenfalls Etherbrückenglieder aufweisenden Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäuredichloride zu verwenden. Beispiele sind für mehrwertige Alkohole: Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,2 und für mehrwertige, etherbrückenhaltige Alkohole: Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Polyoxytetramethylen-glykole mit Molekulargewichten von 162,2 bis 450,6. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solche mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von ω -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, bei-

spielsweise gegebenenfalls substituierten ω -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate und Polycaprolactone.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise 1000 bis 4000.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) mit Molekulargewichten von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophoron-diamin, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylendiamin-1,3, N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin und aromatische Diamine, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und/oder -2,6-toluylen-diamin und primäre ortho-di-, -tri- und/oder -tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzpunkt der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyhydroxylverbindungen (b) zu Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1 : 1 bis 1 : 12, insbesondere von 1 : 1,8 bis 1 : 4,4, wobei die Härte und der Schmelzpunkt der TPU mit zunehmendem Gehalt an Diolen ansteigt.

Zur Herstellung der TPU werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d) und gegebenenfalls Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate zur Summe der Hydroxylgruppen oder Hydroxyl- und Aminogruppen der Komponenten (b) und (c) 1 : 0,85 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,05 und insbesondere ungefähr 1 : 1,02 beträgt.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyhydroxylverbindungen eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Verstärkungsmittel.

Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch, "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teile 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-A 29 01 774 zu entnehmen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren TPU können hergestellt werden nach dem Extruder- oder vorzugsweise Bandverfahren durch batchweises oder kontinuierliches Mischen der Aufbaukomponenten (a) bis (d) sowie gegebenenfalls (e), Ausreagierenlassen der Reaktionsmischung im Extruder oder auf einem Trägerband bei Temperaturen von 60 bis 250°C, vorzugsweise 70 bis 150°C und anschließendes Granulieren der erhaltenen TPU.

Nach dem bevorzugt angewandten Bandverfahren werden die Aufbaukomponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls (e) bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Aufbaukomponenten (a) bis (c) mit Hilfe eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt. Die Reaktionsmischung wird auf einen Träger, vorzugsweise ein Förderband, z.B. aus Metall, aufgebracht und mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 20 m/Minute, vorzugsweise von 4 bis 10 m/Minute durch eine temperierte Zone von 1 bis 20 m, vorzugsweise von 3 bis 10 m Länge geführt. Die Reaktionstemperatur in der temperierten Zone beträgt 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C.

Wie bereits dargelegt wurde, werden als Weichmacher Phthalsäure-di(methoxyethylester), Trikresylphosphat und/oder Diphenylkresylphosphat verwendet.

Die erfindungsgemäß geeigneten Weichmacher, die bei 23°C flüssig sind, und TPU werden in solchen Mengen eingesetzt, daß die gummielastischen TPU eine Shore-A-Härte kleiner als 80 besitzen und 1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-Teile und insbesondere 10 bis 40 Gew.-Teile der erfindungsgemäß ausgewählten Weichmacher oder Weichmachermischung und 99 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 97 bis 60 Gew.-Teile und insbesondere 90 bis 60 Gew.-Teile TPU enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendbaren, flüssigen Weichmacher können den TPU nach verschiedenen Methoden einverleibt werden. Die Weichmacher können beispielsweise mit den Aufbaukomponenten (a) bis (e), vorzugsweise (b) und/oder (c) gemischt werden, so daß die Herstellung der TPU in Gegenwart der Weichmacher durchgeführt wird. Nach einer anderen Verfahrensvariante können die Weichmacher während der Polyurethanherstellung der noch nicht vollständig ausreagierten Reaktionsmischung einverleibt werden.

Besonders bewährt haben sich jedoch und daher vorzugsweise Anwendung finden Verfahren, bei denen die erfindungsgemäß verwendbaren Weichmacher in das ausreagierte, gegebenenfalls granuliert TPU mit einer Shore-A-Härte 80 und größer eingebracht werden. So können die Weichmacher durch Auftrommeln, beispielsweise in einem heizbaren Horizontalmischer, und gleichzeitigem Erwärmen, z.B. auf ungefähr 50 bis 60°C, granuliertem TPU einverleibt werden. Vorzugsweise werden die Weichmacher über die Schmelze mit Hilfe von Extrudern, die gegebenenfalls mit speziellen Vorrichtungen, wie Dosierpumpen ausgestattet sind, bei Temperaturen von 180 bis 200°C in das TPU eingearbeitet.

Die erfindungsgemäßen klebfreien, hochelastischen multifilen PU-Fäden können nach an sich bekannten Schmelzspinnverfahren hergestellt werden. Insbesondere geeignet zur Herstellung sind und daher bevorzugt angewendet werden Extruder-Schmelzspinnanlagen, die neben der üblicherweise angewandten Luftkühlung, z.B. mittels eines Anblassechachts, wahlweise mit einer Wasserkühlvorrichtung zur Kühlung der frisch gesponnenen PU-Fäden ausgerüstet werden können.

Nach einer bevorzugt angewandten Verfahrensvariante zur Herstellung der erfindungsgemäßen PU-Fäden werden die erfindungsgemäß geeigneten TPU in einem Extruder in Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten TPU bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 250°C, vorzugsweise 170 bis 230°C aufgeschmolzen, die Schmelze mit Hilfe einer Zahnrad-Spinnpumpe und Mehrloch-Spinnöse mit Schmelzfiltration zu Fäden geformt und die so erhaltenen Fäden je nach angewandter Abzugsgeschwindigkeit durch Wasser- oder Luftkühlung abgekühlt und auf konventionellen Spulaggregaten aufgewickelt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU-Fäden sind aufeinander und die Fibrillen untereinander nicht verklebt und besitzen eine hohe Reißfestigkeit bei einer Bruchdehnung, gemessen nach DIN 53815 von größer als 300%, vorzugsweise von 320 bis 800% sowie eine niedrige plastische Deformation (gemessen nach DIN 53 830) und eine hohe elastische Erholung (gemessen nach DIN 53 835). Das Dehnungsverhältnis, definiert als Quotient von elastischer Dehnung ED und Gesamt-Dehnung Eges., gemessen nach DIN 53 835 ist größer als 0,85, vorzugsweise 0,9 bis 0,98.

Die textilen Eigenschaften der erfindungsgemäßen PU-Fäden können durch eine thermische Nachbehandlung, z.B. durch Tempern bei Temperaturen von 50 bis 170°C über einen Zeitraum von 5 bis 24 Stunden in Luft oder einer Wasserdampf-Atmosphäre oder durch Nachverstrecken, insbesondere hinsichtlich ihrer elastischen Erholung, Reißfestigkeit und Bruchdehnung verbessert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten PU-Fäden eignen sich allein oder im Gemisch mit anderen synthetischen Fäden, wie z.B. Polyester- oder vorzugsweise Polyamidfäden zur Herstellung von Textilfasern, von denen hohe elastische Dehnbarkeit mit hoher Rückstellkraft gefordert wird, Zwirnen, Umwindungs- oder Umspinnungsgarn sowie textilen Flächengebilden aus derartigen Fasermaterialien. Die Produkte finden Verwendung in der Textilindustrie z.B. für Oberbekleidung, Wäsche, Miederwaren, Badebekleidung, im medizinischen Bereich für Stützstrümpfe und Bandagen sowie als verstärkend wirkende Fasern und textile Flächengebilde in Kunststoffen und Verbundelementen.

Beispiel 1

Eine TPU-Masse mit einer Shore-A-Härte von 76, die bestand aus 80 Gew.-Teilen eines TPU mit einer Shore-A-Härte von 82, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente von 216°C und einem MFI bei 190°C und einem Auflagegewicht von 212 N von 3, das hergestellt wurde durch Umsetzung von 1 Mol eines Butandiol-1,4-polyadipats, 3,5 Molen Butandiol-1,4 und 4,5 Molen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 160°C nach dem Bandverfahren und 20 Gew.-Teilen Trikresylphosphat, wurde mit einer Extruderspinnvorrichtung, die folgende Kenndaten besaß:

Extruderschneckendurchmesser: 25 mm
Extruderschneckenlänge: 25 Durchmesser
Spinnöse 30/0, 3/0, 6 mm
Filtration mit 40 µm Maschensieb und
Durchsatz 1,2 kg/Stunde,

bei einer Schmelztemperatur von 192°C mit einer Spinnengeschwindigkeit von 100 m/min unter Wasserkühlung der frisch gesponnenen Fäden versponnen.

An den erhaltenen PU-Fäden, die in sich und untereinander praktisch nicht verklebt waren, wurden folgende mechanische Eigenschaften gemessen:

Titer nach DIN 53 830:	2165/30 dtex
Reißfestigkeit nach DIN 53 815:	0,85 cN/dtex
Bruchdehnung nach DIN 53 815:	360%
Dehnungsverhältnis nach DIN 53 835:	0,90

Vergleichsbeispiel 1

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 1, verwendete jedoch das TPU ohne Weichmacherzusatz. An den erhaltenen Fäden, die in sich und untereinander schwach verklebt waren, wurden folgende mechanischen Eigenschaften gemessen:

Titer nach DIN 53 830:	1802/30 dtex
Reißfestigkeit nach DIN 53 815:	1 cN/dtex
Bruchdehnung nach DIN 53 815:	566%
Dehnungsverhältnis nach DIN 53 835:	0,80

Beispiel 2

Eine TPU-Masse mit einer Shore-A-Härte von 61, die bestand aus 60 Gew.-Teilen eines TPU mit einer Shore-A-Härte von 80, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente von 216°C und einem MFI bei 190°C und einem Auflagegewicht von 212 N von 1,5, das hergestellt wurde durch Umsetzung von 1 Mol eines Hexandiol-1,6-butandiol-1,4-polyadipats, 3,7 Molen Butandiol-1,4 und 4,7 Molen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 165°C nach dem Bandverfahren und 40 Gew.-Teilen Phthalsäuredi(methoxy)ethylester wurden analog den Angaben von Beispiel 1 versponnen.

An den erhaltenen PU-Fäden, die in sich und untereinander praktisch nicht verklebt waren, wurden die folgenden mechanischen Eigenschaften gemessen:

10	Titer nach DIN 53 830:	2368/30 dtex
	Reißfestigkeit nach DIN 53 815:	0,4 cN/dtex
	Bruchdehnung nach DIN 53 815:	320%
	Dehnungsverhältnis nach DIN 53 835	0,97
	Vergleichsbeispiel II	

Man verfuhr analog den Angaben des Beispiels 2, verwendete jedoch das TPU ohne Weichmacherzusatz. An den erhaltenen PU-Fäden wurden folgende mechanischen Eigenschaften gemessen:

20	Titer nach DIN 53 830:	2067/30 dtex
	Reißfestigkeit nach DIN 53 815:	0,6 cN/dtex
	Bruchdehnung nach DIN 53 815:	693%
	Dehnungsverhältnis nach DIN 53 835	0,7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von klebfreien, hochelastischen, multifilen Polyurethan-Elastomern nach dem Schmelzspinnverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Weichmacher enthaltende thermoplastische Polyurethanmasse aus der Schmelze verspinnt, die, bezogen auf 100 Gew.-Teile, besteht aus
 - A) 99 bis 50 Gew.-Teilen eines thermoplastischen Polyurethans mit einer Shore-A-Härte von 95 bis 80, einem Hauptschmelzpeak der Hartsegmente von 210 bis 220°C, gemessen nach der Differentialkalorimetrie und einer Schmelzviskosität, entsprechend einem MFI bei 190°C und einem Auflagegewicht von 212 N von 0,1 bis 200, hergestellt durch Umsetzung von
 - a) organischen Diisocyanaten mit
 - b) im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und
 - c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von
 - d) Katalysatoren und
 - e) gegebenenfalls Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen und
 - B) 1 bis 50 Gew.-Teilen eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäuredi(methoxy)ethylester, Trikresylphosphat und/oder Diphenylkresylphosphat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmacher enthaltenden thermoplastischen Formmassen eine Shore-A-Härte von 60 bis 80 besitzen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans als organische Diisocyanate (a) 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder 1,5-Naphthylendiisocyanat verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans als im wesentlichen difunktionelle Polyhydroxylverbindungen (b) lineare Polyesterole, hergestellt aus Adipinsäure und Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Polycaprolactone und/oder Polytetramethylenglykole verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans als Kettenverlängerungsmittel (c) 1,4-Butandiol verwendet wird.
6. Klebfreie, hochelastische, multifile Polyurethan-Elastomere, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt werden und eine Bruchdehnung, gemessen nach DIN 53 815 von größer als 300% und ein Dehnungsverhältnis von größer als 0,85 besitzen.
7. Verwendung der klebfreien, hochelastischen, multifilen Polyurethan-Elastomere, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, zur Herstellung von Textilfasern oder textilen Flächengebilden.